ÜBER

DIE ÄTHERISCHEN ÖLE

DER

WURZEL VON SPIRAEA ULMARIA

UND DER

FRÜCHTE VON ANETHUM GRAVEOLENS.

VON DER
PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT
GÖTTINGEN GENEHMIGTE INAUGURALDISSERTATION

VON

RUDOLPH NIETZKI.

DUISBURG 1874.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0053

Unter dem Namen der ätherischen Oele fasst man bekanntlich die riechenden Prinzipien der Pflanzen zusammen, ohne jedoch damit eine chemisch characterisirte Gruppe von Körpern bezeichnen zu wollen.

Dieselben bestehen vielmehr aus den verschiedenartigsten chemischen Verbindungen, ja sie sind in den meisten Fällen nicht einmal chemische Individuen.

Eine grosse Anzahl dieser flüchtigen Körper besteht aus Kohlenwasserstoffen, welche, nach der Formel C_{10} H_{16} zusammengesetzt, mit dem Namen der Terpene bezeichnet werden. Hier ist das Terpentinöl und das Citronenöl zu erwähnen.

In bei Weitem den meisten Fällen kommen neben den Terpenen jedoch noch sauerstoffhaltige Bestandtheile vor, welche häufig sogar die Hauptmasse des betreffenden Oels ausmachen. Diese sauerstoffhaltigen Bestandtheile nun können der verschiedensten Art sein. So finden sich zusammengesetzte Aether der Fettsäuren, sowie der aromatischen Säuren vor.

Beispielsweise enthält das Oel der Früchte von Pastinaca sativa Normalbuttersäure — Octyläther [1]), während in den Früchten von Heracleum Sphondylium [2]), Essigsäure- und Capronsäure-Octyläther vorkommen.

In dem ätherischen Oele verschiedener Ericaceen (Gaultheria procumbens und Monotropa hypopitys) bildet Salicylsäure Methyläther den Hauptbestandtheil. Ferner ist das

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 165. S. 80.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 152. S. 1.

so genannte Styracin ein den ätherischen Oelen zuzuzählender Körper, welcher sich in dem von Liquidambar Styraciflua abstammenden Balsam vorfindet, Zimmtsäure Styryläther.

Nicht selten finden sich als sauerstoffhaltige Bestandtheile der flüchtigen Oele, auch Aldehyde; so ist zum Beispiel das Bittermandelöl Benzaldehyd, das Zimmtöl Zimmtaldehyd, das römisch Kamillenöl der Aldehyd der Angelicasänre, der Cuminsäure Aldehyd findet sich in den Früchten von Cuminum Cyminum vor, während salicylige Säure, der Halbaldehyd der Salicylsäure, in den Früchten von Spiraea ulmaria vorkommt.

Den Aldehyden schliessen sich die Ketone an, von deren Vorkommen als einziges Beispiel das Rautenöl bekannt ist, welches wie v. Gorup-Besanez u. Grimm [1]) nachgewiesen haben, Methyl-Caprylketon ist.

Auch Phenolartige Körper finden sich in Pflanzen vor, wie bekanntlich der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Nelkenöls, das Eugenöl, zu diesen zählt. Ferner ist das in dem Oel von Thymus vulgaris, Monarda punctata und Ptychotis ajovan vorkommende Thymol als Phenol eines Cymols zu betrachten.

In bei Weitem den meisten Fällen jedoch ist die Constitution der sauerstoffhaltigen Bestandtheile der ätherischen Oele keineswegs mit voller Sicherheit festgestellt; es finden sich namentlich vielfach Körper, welche zu den Terpenen C_{10} H_{16}, was die empirische Zusammensetzung betrifft in einer einfachen Beziehung stehen, indem sie nur durch das Plus von 1 O, von H_2 0 oder durch ein Minus von 2 H und dem Plus von 2 O. von Jenen verschieden sind.

Dieselben sind entweder fest oder flüssig, und werden im erstern Falle als Camphorarten oder Stearoptenen bezeichnet. Zu diesen gehört der Camphor C_{10} H_{16} 0 mit einer Anzahl von Isomeren und auch Polymeren, das Borneol C_{10} H_{18} 0 mit seinen Isomeren, und schiesslich das Carvol C_{10} H_{14} 0.

---

[1]) Berichte d. dtsch. chem. Gesellsch. 1870. 518.

Auch solche ätherische Oele, welche sich von substituirten Ammoniaken ableiten sind bekannt, und hierzu zählen vor allen Dingen die als Senföle bekannten schwefelhaltigen Verbindungen. Letztere sind bekanntlich in allen Theilen der Cruciferen enthalten; so enthält das Oel von Brassica nigra und Cochlearia Armoracia, das sich vom Allylamin ableitende Allylsenföl, während sich in Cochlearia officinalis Butylsenföl findet. Neben diesen von Aminen sich ableitenden stickstoffhaltigen Oelen finden sich auch Nitrile von Säuren, wie ja ein untergeordneter Bestandtheil des Oels von Brassica nigra Allyl-Cyanid (Crotonnitril) ist. Schliesslich giebt es noch schwefelhaltige Oele, welche als Sulfide von Alkoholradicalen aufzufassen sind. So ist der Hauptbestandtheil des Knoblauchöls (aus Allium sativum) Allyl-Sulfid.

Angesichts dieser Verschiedenartigkeit der ätherischen Oele ist es begreiflich, dass man sich da, wo nur geringe Quantitäten der betreffenden riechenden Körper zu Gebote stehen, durch qualitative Reactionen allein, über die Natur derselben keine hinreichende Auskunft verschaffen kann, am allerwenigsten kann man daraus, dass der Geruch zweier flüchtiger Oele eine Aehnlichkeit zeigt, auf die Identität derselben schliessen, obwohl derselbe dem Kundigen immerhin einige Anhaltspunkte zu gewähren im Stande ist. Vielmehr ist es in solchen Fällen die Aufgabe, das in der Natur nur in äusserst geringer Menge aufgespeicherte Material wenigstens in solcher Quantität zu sammeln, dass aus demselben die eine oder die andere chemische Verbiudung dargestellt werden kann, deren Analyse die Vermuthung zur Gewissheit zu erheben im Stande ist.

Wie es sich aus Folgendem ergeben wird, kann es wohl nur als eine Täuschung durch den Geruchssinn angesehen werden, wenn Wicke [1]) angiebt, dass sich in den Wurzeln von Spiräa ulmaria salicylige Säure vorfinde.

Mir selbst war das Rhizom dieses Sumpfgewächses stets dadurch aufgefallen, dass es frisch ausgegraben und

[1]) Ann. d. Chem. u. Ph. 83. S. 174.

zerquetscht, den angenehmen Geruch, nicht der salicyligen Säure, sondern des Salicylsäure-Methyläthers entwickelte. Ich glaubte daher an der Richtigkeit obiger Angabe zweifeln zu müssen, und beschloss in der Folge den Versuch zu machen, zwischen meiner Vermuthung und der Angabe von Wicke auf experimentellem Wege zu entscheiden.

Da mir die Niederungen Preussens das Material hierzu in hinreichender Quantität zu bieten schienen, sammelte ich so viel, wie von dem nur mit Schwierigkeit zu erlangenden Rhizom für mich aufzutreiben war.

Ich destillirte die zerkleinerte Wurzel, und zwar das Rhizom mit sammt den daran hängenden Wurzelfasern, welche ebenfalls das riechende Prinzip zu enthalten schienen, in Partien von je fünf Pfund mit Wasser, und zwar in der Weise. dass das Destillat der vorhergehenden Partie immer zur Nächstfolgenden geschlagen wurde.

Schon bei der ersten Destillation, zeigte sich das übergehende Wasser durch kleine Oeltröpfchen getrübt, welche den vorerwähnten Geruch in hohem Grade besassen.

Ich habe nach und nach 20 bis 25 Pfund auf diese Weise destillirt, erhielt dabei jedoch eine Ausbeute, die in keinem Verhältniss zur Menge des in Arbeit genommenen Materials zu stehen schien. Durch partielle Destillation der mit dem Oele übergegangenen Wässer gelang es zwar den darin gelösten, nicht unbedeutenden Antheil abzuscheiden, trotzdem mochte die davon erhaltene Quantität im Ganzen kaum mehr als 1,5 bis 2 Gramm betragen. An diesem ungünstigen Resultat mochte wohl zum Theil die bereits etwas vorgerückte Jahreszeit Schuld tragen. Die Wurzeln waren nämlich lange nach der Blüthezeit der Pflanze, im Monat September gesammelt worden.

Da ich bei dieser geringen Menge selbstverständlich auf eine Siedepunktsbestimmung, resp. fractionirte Destillation verzichten musste und mir eine Analyse des Rohproducts ebenfalls nicht viel Erfolge zu versprechen schien, habe ich versucht die Zusammensetzung des Körpers aus seinen Spaltungsproducten zu ermitteln. Das erhaltene ätherische Oel war specifisch schwerer als Wasser und schied sich daher

am Boden des Gefässes ab. Einige mit dem, kleine Mengen davon enthaltenden Destillationswasser, angestellte qualitative Reactionen, bestärkten mich in der Vermuthung, es hier mit einem Salicylsäureäther, uud nicht mit salicyliger Säure zu thun zu haben. Mit Eisenchlorid gab dasselbe die für beide Körper characteristische, schön violette Reaction. Dadurch jedoch, dass es sich mit Kalilauge nicht gelb färbte, und ammoniakalische Silberlösung nicht reducirte, konnte schon mit ziemlicher Sicherheit auf die Abwesenheit der Letzteren geschlossen werden. Es steht dieses im Widerspruch mit Wicke's Angabe, welcher eine Gelbfärbung des Destillats mit Kalihydrat beobachtet hat. Mir ist es jedoch niemals gelungen eine Solche wahrzunehmen, vielmehr zeigten sich, als ich die ganze Masse des unter etwas Wasser befindlichen Oels mit Kalilauge versetzte, Erscheinungen, die den, bei gleicher Behandlung des Salicylsäure-Methyläthers, beobachten, vollkommen analog waren. Die ganze Menge des Körpers erstarrte fast augenblicklich zu einer festen weissen Salzmasse, die sich erst langsam in der überstehenden Flüssigkeit löste. Gleichzeitig verschwand der characteristische Geruch der Substanz gänzlich, und machte einem Andern, weniger Angenehmen Platz.

Bekanntlich enthält der Salicylsäure-Methyläther, wie er in dem ätherischen Oele von Gaultheria procumbens vorkommt, ausser der an das Carboxyl gebundenen Methylgruppe noch ein Hydroxyl dessen Wasserstoff durch Metalle vertretbar ist, weshalb ihm häufig, obwohl fälschlich der Name der Methylsalicylsäure beigelegt worden ist. Mit Alkalien zusammengebracht bildet derselbe, den Phenolaten ähnliche salzartige Verbindungen, die sich jedoch schon beim Kochen, zumal mit überschüssigem Alkali in Methylalkohol und Salicylsaure Salze zerlegen. Durch Säuren wird daraus der unveränderte Aether wieder abgeschieden, und auch in diesem Falle gelang es durch Zusatz von Salzsäure zu der entstandenen salzartigen Verbindung, den ursprünglichen Körper wieder herzustellen.

In der Hoffnung durch vorerwähnte Spaltung Salicylsäure zu erhalten, destillirte ich jetzt einen Theil der Flüssig-

keit ab, und versetzte den so etwas eingeengten Rückstand mit einem Ueberschuss von Salzsäure.

Sofort erstarrte die ganze Masse zu einem Brei von feinen weissen Krystallnadeln, welche durch Abwaschen von dem anhängenden Salze befreit, und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Dieselben konnten durch den Schmelzpunkt, welcher genau bei 156° C. lag, und durch die violette Reaction mit Eisenchlorid, wohl schon mit Sicherheit als Salicylsäure erkannt werden, da die erhaltene Menge derselben jedoch mehr als hinreichend für eine Analyse war, habe ich es nicht unterlassen eine solche auszuführen, und erhielt denn auch Zahlen welche jener Voraussetzung sehr nahe entsprachen.

0,2446 Substanz gaben 0,5430-CO_2 und 0,1000 H_2O.

Theorie			Versuch
C_7 = 84	— 60.86	. . .	60,54 C.
H_6 = 6	— 4,34	. . .	4,53 H.
O_3 = 48	— 34,78	. . .	
138	— 100,00		

Bekanntlich kann salicylige Säure, unter geeigneten Umständen mit überschüssigem Alkali behandelt, gleichfalls Salicylsäure geben, und ich konnte es daher nicht unterlassen, um in dieser Hinsicht ganz sicher zu gehen einen vergleichenden Versuch mit Ersterer anzustellen.

Die hierbei sich zeigenden Erscheinungen, waren jedoch von den vorhin beschriebenen so durchaus verschieden, dass von einer Verwechslung hier wohl kaum die Rede sein konnte.

Die salicylige Säure löste sich in wässriger Kalilauge mit intentiv gelber Farbe, ohne die Ausscheidung eines festen Produkts zu bewirken. Selbst als die Flüssigkeit anhaltend gekocht wurde, konnte durch Zusatz von Salzsäure daraus keine Salicylsäure, sondern stets nur unveränderte salicylige Säure abgeschieden werden. Erst als die Kalilauge durch Abdampfen zur Schmelze concentrirt worden war, fand eine solche Umwandlung statt.

Es geht demnach aus dem Vorstehenden mit Sicherheit hervor, dass das ätherische Oel der Spiräarwurzel einen dem

Gaultheriaöl analog zusammengesetzten Salicylsäureäther enthält. Um jedoch darüber zu entscheiden, ob derselbe wirklich der Methyläther oder der Aether eines andern Alkoholradicals sei, galt es zunächst, die Natur des, bei der Zersetzung mit Alkali abgespaltenen Alkohols festzustellen. Da die Quantität des Letztern immerhin nur eine ausserordentlich Geringe sein konnte, so boten die zu diesem Zwecke unternommenen Versuche von vorn herein wenig Aussicht auf Erfolg, und ich konnte mich dabei immer nur auf einige qualitative Reactionen beschränken.

Die von dem salicylsauren Alkali abdestillirte Flüssigkeit enthielt eine geringe Menge kleiner Oeltröpfchen von nicht grade angenehmem Geruch, welche offenbar von einem, den Aether begleitenden Kohlenwasserstoff herrührten, wie ein Solcher ja auch im Gaultheriaöl vorkommt.

Bei nochmaliger partieller Destillation besassen die zuerst übergehenden Antheile einen schwach weingeistähnlichen Geruch und Geschmack. Da die erhaltene Flüssigkeit mit Jod und Alkali keine Jodoformreaction gab, so konnte die Gegenwart von Aethylalkohol als ausgeschlossen betrachtet werden.

Mit Platinmohr behandelt entwickelte dieselbe einen Aldehydgeruch, der dem, unter gleichen Umständen mit Methylalkohol Erhaltenen durchaus ähnlich war.

In der Hoffnung Ameisensäure zu erhalten, destillirte ich das Produkt einige Male mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure und erhielt so ein saures Destillat, welches ammoniakalische Silberlösung reducirte. Da dieses jedoch auch von einem Aldehyd herrühren konnte, so muss ich die Frage ob hier wirklich Salicylsäure-Methyläther vorliegt, als noch nicht mit genügender Sicherheit entschieden betrachten. Andrerseits gewinnt letztere Annahme auch durch diese Versuche an Wahrscheinlichkeit, besonders wenn man bedenkt, dass die Abwesenheit von Aethylalkohol nachgewiesen wurde, und höher gegliederte Alkohole sich nicht in dem Grade der Beobachtung entziehen, wie dieses der Methyl-Alkohol schon vermöge seiner Flüchtigkeit, und seines niedrigen Moleculargewichts thut.

Was das Vorkommen des Salicylsäure-Methyläthers betrifft, so beschränkt sich die Beobachtung desselben schon bis jetzt nicht mehr auf Gaultheria procumbens, sonderu derselbe ist wie schon bemerkt, auch in den Blüthen von Monotropa hypopitys, einer wie jene den Ericeseen zuzuzählenden Pflanze, ausserdem aber auch in der Rinde von Betula lenta nachgewiesen worden.

Im vorliegenden Falle ist sein Auftreten in sofern interessant, als es ein neues Beispiel für das Vorkommen zweier, in chemischer Hinsicht so nahe verwandter Körper in verschiedenen Theilen derselben Pflanze bietet.

Der Salicylsäure-Aether war, dem Geruch nach zu urtheilen, in allen unterirdischen Theilen der Pflanze, sowie in den untern Stengeltheilen enthalten, verschwand jedoch in dem Maasse, als sich Letztere der Blattformation näherten.

Da die Blüthen nach Loewig[1]) ausser der salicyligen Säure auch Salicysäure enthalten, so läge die Vermuthung nahe, dass hier ein Reductionsprocess stattfindet, der allerdings mit der sonstigen Lebensfunction der Blüthen, dem Einathmen von Sauerstoff und Ausathmen von Kohlensäure nicht gut in Einklang zu bringen wäre. Andrerseits ist es wahrscheinlicher, dass beide Körper durch Oxydation von in der Pflanze enthaltenen Salicin entstanden sind, dessen Gegenwart in den Blüthen durch Buchner's[2]) Untersuchung mindestens wahrscheinlich gemacht worden ist.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt worden ist, enthalten die Früchte von Pastinaca sativa und Heracleum Sphondylium, zweier Umbelliferen, welche eine grosse Verwandtschaft mit einander haben, Fettsäure-Aether.

Es war mir daher nicht unwahrscheinlich, dass auch in dem, Jenem sehr nahe stehenden Anethum graveolens derartige Verbindungen vorkommen möchten, und ich beschloss daher das aus den Früchten letzterer Pflanze destillirte Oel zu untersuchen.

---

[1]) Journ. f. pract. Chemo 19. 236.

[2]) Ann. d. Chem. u. Ph. 88, S. 384.

Dasselbe findet unter dem Namen des Dillöls Anwendung in der Pharmacie, und war im Jahre 1863 bereits von Gladstone[1]) untersucht worden, welcher hauptsächlich das Vorkommen eines stark rechts polarisirenden, bei 173° C. siedenden, Kohlenwasserstoffs, aus der Reihe der Terpene in demselben erwähnt.

So wenig ich nun Ursache hatte, an dieser Angabe zu zweifeln, zeigte das Dillöl doch durchaus nicht die Eigenschaften eines reinen Terpens, und ich gelangte schon nach einigen Versuchen zu der Ueberzeugung es hier mit einem sauerstoffhaltigen Oel zu thun zu haben.

Was das zu der Untersuchung verwendete Material betrifft, so habe ich einen Theil desselben selbst destillirt, einen Andern durch renomirte Handlungshäuser bezogen, und mich in diesem Falle durch sorgfältiges Vergleichen mit Jenem, von der Reinheit des Products überzeugt.

Das frisch aus den Früchten von Anethum graveolens destillirte Oel, bildete ein farbloses Liquidum, welches sich, zumal bei Luftzutritt, nach einiger Zeit gelblich färbte. Es war specifisch leichter als Wasser und schied sich daher bei der Destillation auf der Oberfläche des Letztern ab. Die aus trocknen Früchten erhaltene Ausbeute, mochte etwa 10 % betragen. Gleichzeitig mit demselben destillirten kleine Mengen einer flüchtigen Säure über, die den qualitativen Reactionen nach, Buttersäure zu sein schien.

Im trocknen Zustande siedete das Oel zwischen 155 und 260° C.. Metallisches Natrium bewirkte unter Wasserstoffentwickelung ein Verharzen desselben. Jod löste sich darin unter schwacher Reaction, bei welcher sich Dämpfe von Jodwasserstoffsäure bemerklich machten.

Rauchende Salpetersäure und Chromsäure wirkten explosionsartig darauf ein.

Ich unterwarf das Produkt nun vor Allem einer fractionirten Destillation, bei welcher sich bald an zwei Punkten eine bedeutende Anhäufung des Materials bemerkbar machte.

---

[1]) Chem. Soc. J. (2), II, 1.

Der Eine dieser Punkte lag zwischen 170 und 175° C., der Andre zwischen 225 und 230° C.

Als nach fortgesetztem Rectificiren die Siedepunkte sich nicht mehr verschoben, waren die dazwischen liegenden Fractionen theils verschwunden, theils auf ein Minimum reducirt, das Gleiche war mit den unter 170 und über 230° siedenden Partien der Fall. Letztere waren dickflüssig und bestanden offenbar aus, während der Destillation gebildeten Verharzungsprodukten.

Der Quantität nach, war Fraction 170—175 die beträchtlichste, und betrug etwa 50 % des in Arbeit genommenen Materials. Etwa 30 % desselben enthielt die Fraction 225 bis 230, während die niedrigste bei 155—160 siedende Partie kaum 5 % davon betragen mochte.

Ich schritt jetzt zur Analyse der drei Hauptfractionen, und erhielt dabei folgende Zahlen:

I Fraction 155—160.

0,1938 Substanz gaben folgende: 0,6145 C O_2 und 0,2040 H_2 0. Hieraus berechnet: 86,37 C. und 11,68 H.

II Fraction 170—175.

0,2722 Substanz gaben: 0,8615 C O_2 und 0,2845 H_2 0. Hieraus berechnet: 86,31 C. und 11,77 H.

Es unterlag keinem Zweifel das man es hier in beiden Fällen mit noch nicht vollkommen reinen Kohlenwasserstoffen aus der Reihe der Terpene zu thun hatte, von denen der Zweite jedenfalls mit dem von Gladstone erwähnten identisch ist.

Ein ganz anderes Resultat jedoch ergab die Analyse der Dritten, bei 225—230° siedenden Substanz, wie die Zahlen der beiden nachstehenden Versuche ersehen lassen.

III Fraction 225—230

Versuch 1.

0,2164 Substanz gaben 0,6300 C O_2 und 0,1900 H_2 0. Entsprechend: 79,35 C und 9,75 H.

Versuch 2.

0,2443 Substanz gaben 0,7125 C 0_2 und 0,2135 H_2 0. Entsprechend: 79,53 C und 9,70 H.

Diese Versuchszahlen lassen jedoch kaum zwischen den Formeln C_9 H_{12} 0 und C_{10} H_{14} 0 entscheiden. Jene verlangt nämlich 79,48 C und 8,89 H, Diese 80,00 C und 9,33 H.

Da hier möglicherweise ein Körper von höherm Molekulargewicht vorliegen konnte, beschloss ich eine Dampfdichtebestimmung mit demselben vorzunehmen. Diese im Hofmann'schen Apparat mit Toluidindampf ausgeführt, ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz 0,0254 Gramm
Volum des Dampfs 67,3 C.C.
Temperatur desselben 202° C.
Länge der heissen Quecksilbersäule 0,573 Meter.
Der Kalten . . . . . 0,160 „
Temperatur der Leztern 23° C.
Corrigirte Barometerstand: 0,760 Meter.
Hiernach gefundene Dampfdichte = 77,2 (H = 1).

Dieses Resultat sprach ziemlich unzweideutig für die Formel C_{10} H_{14} 0 welche 75 verlangt, und die in der Analyse stattfindenden Differenzen hatten offenbar ihren Grund in mangelhafter Reinheit der Substanz. Die Formel C_{10} H_{14} 0 entspricht dem Thymol und dem Carvol. Da nun die Eigenschaften des Erstern mit denen der vorliegenden Substanz durchaus nichts gemein haben, kam ich auf die Vermuthung es hier mit letzterm Körper zu thun zu haben, worin mich der, mit den über diesen vorliegenden Angaben übereinstimmende Siedepunkt, so wie der, lebhaft an Kümmelöl erinnernde Geruch des Körpers bestärkte.

Das Carvol wurde von Voelkel[1]) im Kümmelöl entdeckt, und ist seit dieser Zeit Gegenstand verschiedener Untersuchungen gewesen, worunter die von Schweizer[2]),

[1]) Ann. d. Chem. u. Ph. 35 S. 308.

[2]) Ann. d. Chem. u. Ph. 40 S. 332.

von Varrentrapp[1]) und neuerdings von Kekulé[2]) zu erwähnen sind.

Dasselbe bildet nach den vorliegenden Angaben mit Salzsäure ein festes Chlorhydrat, und beim Behandeln mit Schwefelammonium, ein durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnetes Sulfhydrat von der Zusammensetzung $(C_{10}\ H_{14}\ O)_2 . H_2\ S$.

In der Hoffnung letztere Verbindung aus dem vorliegenden Körper zu erhalten, vermischte ich Etwas davon mit dem gleichen Volum alkoholischer Schwefelammoniumlösung, und sah schon nach kurzer Zeit die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarren.

Es genügte die Krystalle mit Weingeist zu waschen und zwischen Fliesspapier zu pressen, um sie im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten. Getrocknet bildete der Körper eine schneeähnliche seidenglänzende Masse.

Er schmolz bei 215—220° C und sublimirte bei höherer Temperatur zum Theil unzersetzt. Wegen eines vorhergehenden Zusammensinterns der Krystalle konnte der Schmelzpunkt nicht mit völliger Genauigkeit beobachtet werden.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche den für die Formel $(C_{10}\ H_{14}\ O)_2 . H_2\ S$. verlangten Werthen ziemlich nahe stehen.

I. 0,2684 Substanz gaben 0,7050 C O_2 und 0,2220 H_2 O entsprechend: 71,69 % C und 9, 15 H.

II. 0,1516 Suhstanz gaben 0,1087 Ba S O_4 entsprechend 9,82 S.

Theorie			Versuch
C_{20} = 240 . .	71,85 . . .	71,69 C.
H_{30} = 30 . .	8,95 . . .	9,15 H.
O_2 = 32 . .	9,58 . . .	—
S = 32 . .	9,58 . . .	9,82 S.
334 . .	100,00	

Die Schwefelbestimmung wurde nach der Carius'schen Methode durch digeriren der Substanz mit rauchender Sal-

[1]) Handwörterbuch d. Chemie f IV 686.

[2]) Ber. d. dtsch. Chem. Gesellsch. VI. 1087.

petersäure im zugeschmolzenen Rohr bei 200° ausgeführt, wobei die Resultate leicht etwas hoch ausfallen.

Durch Behandeln des Schwefelkörpers mit wässriger Kalilauge konnte daraus das Carvol im vollkommen reinen Zustande wieder abgespalten werden. Bei spätern Versuchen habe ich das betreffende Sulfhydrat direct durch Behandlung der höher siedenden Antheile des Anethum Oels mit alkoholischer Schwefelammoniumlösung gewonnen, und daraus durch Zersetzen mit Kalihydrat reines Carvol dargestellt.

Letzteres siedete jetzt constant bei 228–229° C. ein Siedepunkt, welcher, mit dem des behufs Vergleichung aus Kümmelöl dargestellten Carvol vollkommen übereinstimmte. Zu demselben Resultat führte eine Vergleichung der Schmelzpunkte der betreffenden Schwefelkörper. Ich konnte es schliesslich nicht unterlassen, das auf diese Weise gereinigte Carvol noch einmal zu analysiren und erhielt jetzt auch mit dor Theorie übereinstimmende Zahlen.

0,2068 Substanz gaben 0,6045 C O_2 und 0,1770 H_2 O.

	Theorie		Versuch
C_{10} =	120 . .	80,00 . . .	79,71 C.
H_{14} =	14 . .	9,33 . . .	9,50 H.
O =	16 . .	10,66 . . .	—
	150 . .	100,00	

Ich wendete jetzt meine Aufmerksamkeit den beiden Terpenen zu, habe mich jedoch, da die Quantität des bei 155 bis 160 siedenden Fraction zu gering für eine eingehendere Untersuchung war, hauptsächlich dabei auf den bei 170 bis 175 siedenden Antheil beschränkt. So sehr ich mich bemühte, diesen Körper durch wiederholtes Rectificiren über Natrium, sauerstofffrei zu erhalten, scheiterte dieses doch an der grossen Begierde, mit welcher derselbe den Sauerstoff der Luft absorbirte. Nach Ausführung der Ersten von beiden nachstehenden Analysen, wurde jene Procedur noch einigemale wiederholt, ohne dass dadurch wie aus Versuch II ersichtlich ist, der Kohlenstoffgehalt sich wesentlich änderte.

Versuch I

0,2730 Substanz gaben 0,8695 C O_2 und 0,2853 H_2 O.

Versuch II

0,1877 Substanz gaben 0,6015 CO_2 und 0,1982 H_2O.

	Theorie		Versuch I	Versuch II
C_{10} = 120 =	88,23	. .	87,03	. . 87,40 C.
H_{16} = 16 =	11,77	. .	11,61	. . 11,77 H.
136 .	100,00	. .	98,64	. 99,17.

Das specifische Gewicht des auf obige Weise gereinigten Terpens war = 0,8449 bei 15° C. Auffallend war mir der veränderte Geruch desselben, derselbe hatte durchaus nichts mehr mit dem des ursprünglichen Produkts gemein, erinnerte vielmehr lebhaft an das, aus dem Samenmantel von Myristica moschata, der sogenannten Muskatblüthe gewonnene ätherische Oel. Ich war Anfangs geneigt, dieses einer chemischen Veränderung zuzuschreiben, als ich jedoch eine kleine Quantität davon, mit etwas Carvol mischte, kam der characteristische Geruch des Anethum-Oels augenblicklich wieder zum Vorschein. Da das Muskatblüthöl auch zum grössten Theil aus einem Terpen besteht, so könnte man zu der Vermuthung gelangen, dass Beide identisch seien.

Nach Cloez siedet Letzteres jedoch bei 160° C. und bildet kein festes Hydrat, wodurch es sich wesentlich von obigem Terpen unterscheidet.

Bei der überaus grossen Anzahl von ätherischen Oelen, welche Terpene enthalten ist es nicht unwahrscheinlich, dass viele der Letztern mit einander identisch sind.

Alle zeigen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften eine grosse Verwandtschaft. Sämmtliche sind Flüssigkeiten, von mehr oder weniger eigenthümlichem Geruch, einem specifischen Gewicht, welches geringer ist, als das des Wassers, und starkem Lichtbrechungsvermögen. Ihr Siedepunkt liegt in den meisten Fällen innerhalb der Grenzen von 160 bis 180° C. Bei einigen hierher zu zählenden Körpern, denen jedoch die verdoppelte Formel $C_{20}H_{32}$ zukommt, geht derselbe bis gegen 260° hinauf. Die Meisten zeigen einen bedeutenden Einfluss auf die Ebne des polarisirten Lichtstrahls, und drehen dieselbe bald nach rechts bald nach links. Den Sauerstoff der Luft absorbiren sie mit

grosser Begierde und verwandeln sich dabei nach und nach in, noch wenig gekannte, harzartige Körper. Ausserdem sind sie gute Ozonträger.

Mit Wasser längere Zeit in Berührung gebracht verbinden sie sich damit zu, theils krystallinischen, theils flüssigen Verbindungen. Erstere sind meist nach der Formel $C_{10} H_{20} O_2$ zusammengesetzt und enthalten gewöhnlich noch ein Molekül Krystallwasser.

Von Allen ist das Hydrat des Terpentinöls, auch wohl Terpin genannt, am genausten studirt. Nach Oppenheim[1]) kann dasselbe als ein zweiatomiger Alkohol aufgefasst werden, und es käme ihm danach die Constitutions-Formel, $C_{10} H_{18} (H O)_2$ zu, diese Annahme stützt sich hauptsächlich auf die Bildung verschiedner Aether, unter denen der Essigsäure-Terpinäther.

$$C_{10} H_{18} \left\{ \begin{matrix} H\ O \\ (C_2 H_3 O)\ O. \end{matrix} \right.$$ zu erwähnen ist.

Bei der Oxydation mit Chromsäure geht das Terpin in Terpinol $C_{10} H_{17} — O — C_{10} H_{17}$ über. Von flüssigen Terpenhydraten ist die aus dem Terpentinöl dargestellte Verbindung $C_{10} H_{18} O.$ zu erwähnen.

Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure werden von den Terpenen in bedeutender Menge absorbirt, und es bilden sich auch hier theils flüssige, theils feste Verbindungen, die, im Falle Chlorwasserstoffsäure angewandt wurde, entweder der Formel $C_{10} H_{16} H Cl$ oder der Formel $C_{10} H_{16} (H Cl)_2$ entsprechen. So bildet sich aus dem Terpentinöl je nach Umständen die Eine oder die Andere dieser Verbindungen. Wird Terpentinöl mit unterchloriger Säure behandelt, so findet eine einfache Addition statt, und es entsteht ein Körper, von der empirischen Zusammensetzung $C_{10} H_{18} Cl_2 O_2$ welchen man als Dichlorhydrin eines vieratomigen Terpenalkohols $C_{10} H_{16} H_4 O_4$ aufgefasst hat.

Ferner bilden die Terpene mit Chlor, Brom und Jod zahlreiche Substitutions- und Additionsprodukte, von denen bis jetzt noch Wenige mit Genauigkeit untersucht sind.

---

[1]) Compl. Rend. 1864.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure und Chromsäure geben sie eine ganze Reihe ebenfalls noch wenig gekannter Säuren, unter denen

die Terebinsäure . . . $C_7 H_{10} O_4$,
die Terebentilsäure . . $C_8 H_{10} O_2$,
die Trebentinsäure . . $C_9 H_{14} O_5$
uud die Camphresinsäure $C_{10} H_{14} O_7$

zu erwähnen sind.

Nach Caillot findet sich unter den Oxydationsprodukten des Terpentinöls auch Terephtalsäure, doch scheint es sich aus den Untersuchungen von Swanberg [1]) und Eckmann zu ergeben, dass dieselbe einem Gehalte des angewandten Materials an Cymol, ihren Ursprung verdankt.

Was die Constitution der Terpene betrifft, so ist dieselbe bis jetzt noch immer mit wenig Sicherheit aufgeklärt, obgleich nach den Untersuchungen von Oppenheim [2]) und Barbier [3]) die Wahrscheinlichkeit nahe liegt, dass sie Hydro-Cymole sind.

Genannte Chemiker erhielten nämlich durch Einwirkung von Brom theils auf Terpin theils direkt auf Terpentinöl Cymol. Es bildete sich hierbei zuerst ein Additionsprodukt von der Zusammensetzung $C_{10} H_{16} Br_2$, von welchem sich nach Oppenheim am Besten durch Behandlung mit Anilin 2 Moleküle Bromwasserstoffsäure abspalten liessen.

Kékule [4]) hat seitdem dieselbe Umwandlung durch blosses Erhitzen des Terpentinöls mit Jod bewirkt.

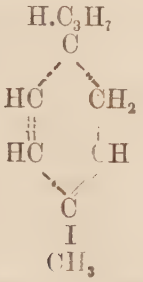
Das von Oppenheim auf diese Weise erhaltne Cymol gab bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Paratoluylsäure, mit Chromsäure Terephtalsäure und Essigsäure. Da sowohl die Paratoluysäure $C_6 H_4 \begin{cases} C\ H_3 \\ C\ O.\ H\ O. \end{cases}$, als die Terephtalsäure: $C_6 H_4 \begin{cases} C\ O.\ H\ O. \\ C\ O.\ H\ O. \end{cases}$ zwei Seitenketten enthält, und sich neben Letzterer gleichzeitig Essigsäure bildete,

---

[1]) Swanberg und Eckmann. Journ. f. pract. Chem. 66. S. 219.
[2]) Ber. d. dtsch. Chem. Ges. V. S. 94.
[3]) Compt. rend. 15. Jan. 1872.
[4]) Ber. d. dtsch. Chem. Ges. IV. 437.

so konnte das betreffende Cymol als normales Propylbenzol $C_6 H_4 \begin{cases} C H_3 \\ C_3 H_7 \end{cases}$ angesehen werden.

Das angeführte Verhalten veranlasst Oppenheim für das Terpentinöl folgende Constitutionsformel aufzustellen:



Auffallender Weise erhielt derselbe, als er das aus dem Terpen des Citronenöls [1]) dargestellte Cymol in gleicher Weise untersuchte, genau dasselbe Resultat.

Es schien mir demnach von Interesse, ausser der Darstellung des Hydrats und des Chlorhydrats aus obigem Terpen, noch die erwähnte Umwandlung in Cymol an demselben zu versuchen.

Hydrat des Terpens.

Ein Theil des Kohlenwasserstoffs wurde einige Monate hindurch mit dem bekannten Gemisch von Wasser, Alkohol und Salpetersäure in Berührung gelassen.

Nach Verlauf dieser Zeit machte sich die Bildung von Krystallen bemerklich, welche sich dann für die Folge rasch vermehrten.

Dieselben wurden einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, und bildeten schöne lange Nadeln, welche augenscheinlich für die Analyse genügende Reinheit besassen.

Im Vacuum über Schwefelsäure verloren sie unter Verwittern, Krystallwasser, dessen Menge auf diese Weise bestimmt wurde.

---

[1]) Bericht d dtsch. Chem. Ges. V. 628.

Hierbei nahmen 0,9805 Substanz und 0,0948 ab, entsprechend: 9,67 % H_2 O.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen: 0,2350 Substanz gaben 0,5970 C O_2 und 0,2455 H_2 O, entsprechend 69,53 C. und 11,64 H.

Diese Resultate führen zu der, dem gewöhnlichen Terpin zukommenden Formel C_{10} H_{20} O_2 H_2 O.

	Theorie		Versuch
C_{10}	= 120 =	69,76 . .	69,53 C.
H_{20}	= 20 =	11,62 . .	11,64 H.
O_2	= 32 =	18,60 . .	—
	172	100,00.	

Wasserbestimmung.

	Theorie		Versuch
C_{10} H_{20} O_2	= 172 =	90,52 . .	—
H_2 O	= 18 =	9,47 . .	9,67 H_2 O.
	190	100,00.	

Der Schmelzpunkt, sowohl der wasserhaltigen, als der trocknen Substanz lag bei 103° C.

Chlorhydrat des Terpens.

In den durch Natrium entwässerten Kohlenwassersoff, wurde sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas geleitet.

Dasselbe wurde unter starkem Erwärmen lebhaft absorbirt, es fand jedoch selbst nach längerem Stehen, keine Ausscheidung von Krystallen statt, und ich musste daher auf die Bildung eines flüssigen Chlorhydrats schliessen.

Da die entstandene Flüssigkeit sich augenscheinlich nicht unzersetzt destilliren liess, wusch ich dieselbe wiederholt mit Wasser ab, und nahm nach dem Trocknen über Chlorcalium, eine Chlorbestimmung darin vor.

Obwohl das Resultat derselben immer nur ein Annäherndes genannt werden konnte, liess dasselbe doch mit Sicherheit auf die Zusammensetzung C_{10} H_{16} H Cl. schliessen.

	Theorie			Versuch
C_{10} =	120 =	69,56	. .	—
H_{17} =	17 =	9,85	. .	—
Cl =	35,5 =	20,58	. .	21,14 Cl.
	172,5 =	100,00.		

Bei den, zur Darstellung von Cymol aus dem Terpin unternommenen Versuchen, habe ich mich der von Kékulé angegebnen Methode bedient. Derselbe empfiehlt ein Verhältniss von 50 Theilen des Terpens mit 27 Theilen Jod, also zwei Molekule des Erstern auf ein Atom des Letztern. Offenbar hat diese unzureichende Menge von Jod den Zweck die ohnehin schon bedeutende Bildung von Condensationsprodukten zu vermindern.

Da im vorliegenden Falle der Siedepunkt des Terpens mit dem des Cymols ziemlich zusammenfiel, an eine Trennung derselben durch fractienirte Destillation also nicht zu denken war, musste ich mich einer vollständigen Umwandlung des Erstern zu sichern suchen, und wandte daher das durch die Theorie angegebene Verhältniss von 1 Molekül des Terpens mit 2 Atomen Jod an.

Nach allmählichem Eintragen des Letztern, welches mit einer heftigen Reaction verbunden war, wurde die Mischung 6 bis 8 Stunden lang im Kolben mit Rückflusskühler erhitzt, wobei reichliche Dämpfe von Jodwasserstoffsäure entwichen.

Die Flüssigkeit wurde jetzt abdestillirt, wobei sie sich in zwei Schichten spaltete. Die obere, dünnflüssigere Schicht wurde abgehoben, durch Waschen mit Kalilauge vom anhängenden Jod befreit, und der fractionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil der Flüssigkeit ging zwischen 175 und 180° C über und zeigte in auffallender Weise den Geruch des Cymols.

Da ein Fractioniren bis zum constanten Siedepunkt bei der geringen Menge nicht gut auszuführen war, habe ich versucht die Identität des Cymols durch Analyse des Baryumsalzes, der daraus mit rauchender Schwefelsäure erhaltnen Sulfosäure nachzuweisen. Dasselbe bildete eine leicht lös-

liche, bitter schmeckende, Salzmasse, welche bei 170° getrocknet wurde.

0,5500 Substanz gaben 0,2260 Ba S. O_4.

Theorie	Versuch
für $(C_{10} H_{13} S O_3)_2$ Ba . .	—
24,33 Ba . .	24,10 Ba.

Ich versuchte nun zunächst aus dem erhaltnen Cymol Toluylsäure darzustellen, und erhitzte zu diesem Zwecke einen Theil desselben einen Tag lang mit verdünnter Salpetersäure.

Die auf der Flüssigkeit schwimmende Cymolschicht war nach Verlauf dieser Zeit verschwunden, und beim Erkalten schied sich eine reichliche Menge von Krystallen aus. Diese wurden behufs Reduction von etwa gebildeten Nitrokörpern mit Zinn und Salzsäure gekocht, und dann die ganze Masse derselben mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat wurde alsdann mit Aether ausgeschüttelt, und Letzterer dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Es restirte eine weisse Krystallmasse, welche die Eigenschaften einer Säure besass, bei 176° C. schmolz und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirte. Dieselbe konnte daher mit genügender Sicherheit als Para-Toluylsäure angesprochen werden.

Ein anderer Theil des Cymols wurde einige Zeit lang mit einem Oxydationsgemisch von Kaliumbichromat, Wasser und Schwefelsäure erhitzt.

Es machte sich die Ausscheidung eines grauweissen Pulvers bemerklich, welches abfiltrirt, und durch Waschen von anhängenden Salzen befreit wurde.

Dasselbe löste sich unter Hinterlassung von etwas Chromoxyd in Ammoniak, und wurde daraus durch Salzsäure in Form eines weissen Niederschlags wieder abgeschieden.

Die Unlöslichkeit im Wasser, Alkohol, Aether, und allen übrigen einfachen Lösungsmitteln sowie die Eigenschaft, ohne vorhergehendes Schmelzen zu sublimiren, liessen wohl kaum einen Zweifel, dass hier Terephtalsäure vorlag.

Das von derselben abfiltrirte Oxydationsgemisch wurde jetzt zum Theil abdestillirt, und das Destillat, welches entschieden saure Reaction zeigte, nach dem Neutralisiren mit

Natriumcarbonat, zur Trockne verdampft. In dem Rückstande konnte jetzt Essigsäure, sowohl als Essigäther, als auch durch die Kakodylreaction nachgewiesen werden.

Die Resultate waren demnach genau dieselben, welche Oppenheim bei seiner Untersuchung des aus Terpentinöl und aus Citronenöl gewonnenen Cymols erhielt.

Nach Vorstehendem enthält das Oel von Anethum graveolens nicht wie die, im System ihm nahe stehenden Pastinaca und Heracleum, zusammengesetzte Fettsäureäther, sondern im Wesentlichen dieselben Bestandtheile, wie das Oel aus den Früchten von Carum Carvi. Es geht daraus hervor, dass die oft ausgesprochens Behauptung, dass ähnliche botanischs Charactere auch auf ähnliche chemische Zusammensetzung der Organe schliessen liessen, nicht unter allen Umständen aufrecht erhalten werden kann, wie dies ja auch andere zahlreiche Beispiel lehren.

Was die Bildung von Cymol betrifft, so ist bei den drei in dieser Richtung ausgeführten Versuchen das Entstehen eines und desselben Cymols beobachtet worden, trotzdem thatsächlich die drei Terpene hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften wesentlich von einander verschieden sind. So siedet das Terpentinöl schon bei 160° C u. bildet zwei feste Chlorhydrate: $C_{10}H_{16}(HCl)$ u. $C_{10}H_{16}(HCl)_2$ während das Citronenöl-Terpen nur ein festes Chlorhydrat von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}(HCl)_2$ das Dill-Terpen, nur ein Flüssiges, der Formel $C_{10}H_{16}HCl$ entsprechendes bildet.

Auch dürfte hier wohl der gänzlich verschiedene Geruch der drei Körper nicht unberücksichtigt bleiben.

Man hat gehofft, durch die Bildung verschiedenartiger Cymole aus verschiedenen Terpenen einen Schluss auf die Constitution der Letzteren ziehen zu können. Ob diese Hoffnung in Erfüllung gehen wird, muss bei der geringen Anzahl der bisher angestellten Versuche fraglich bleiben, mit Rücksicht auf die Verschiedenartigkeit der bisher untersuchten Terpene aber, ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch andere derartige Kohlenwasserstoffe dasselbe Cymol liefern werden. Es ist hier wohl noch in Erwägung zu ziehen, dass die Bildung des Cymols aus den Terpenen durchaus

nicht in so glatter Reaction vor sich geht, dass man das entstandene Cymol als hauptsächlichstes Produkt derselben auffassen müsste.

Es wird vielmehr eine Menge theerartiger Nebenprodukte von noch unbekannter Zusammensetzung gebildet, deren Untersuchung mir zur Beurtheilung der in Rede stehenden Reaction erforderlich scheint.

Gedruckt bei Joh. Ewich in Duisburg.